

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 01-265062  
 (43) Date of publication of application : 22.10.1989

(51) Int.Cl.  
 C07C 69/96  
 C07C 69/06  
 // B01J 23/14  
 B01J 23/20  
 B01J 23/82  
 B01J 27/04  
 B01J 27/10  
 B01J 31/02  
 B01J 31/12  
 B01J 31/20  
 B01J 31/22  
 B01J 31/24  
 C07B 61/00

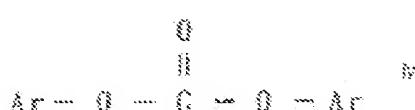
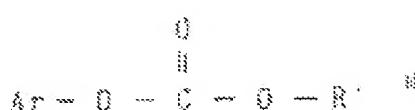
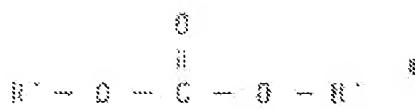
(21) Application number : 63-092561 (71) Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD  
 (22) Date of filing : 16.04.1988 (72) Inventor : KISO YOSHINISA  
 MATSUNAGA YUICHI

## (54) METHOD FOR PRODUCING AROMATIC CARBONATE COMPOUND

## (57) Abstract:

PURPOSE: To remarkably enhance equilibrium constant and obtain the title compound in short time and high yield, by reacting a phenol compound with a dialiphatic carbonate, etc., under a specific high reaction temperature in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: A compound (e.g., phenol or o, m or p-cresol) expressed by formula I (Ar is aromatic compound residue, etc.) is reacted with a compound (e.g., dimethylcarbonate) expressed by formula II (R' is monovalent aliphatic hydrocarbon) or compound (e.g., phenylmethylcarbonate or phenylethylcarbonate) expressed by formula III at 220W350° C to provide the aromatic carbonate compound expressed by formula IV (e.g., diphenylcarbonate). The reaction temperature is preferably carried out at high temperature condition of 255-320° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑥公開特許公報 (A) 平1-265062

⑥Int.Cl. \*

C 07 C 69/96  
68/06

識別記号

序内整理番号

⑥公開 平成1年(1989)10月23日

Z-6917-4H  
A-6917-4H\*

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全9頁)

⑥発明の名称 芳香族カーボネート化合物を製造する方法

⑥特願 昭63-92661

⑥出願 昭63(1988)4月16日

⑥発明者 木曾 佳久 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化工业株式会社内

⑥発明者 松永 雄一 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化工业株式会社内

⑥出願人 三井石油化工业株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑥代理人 弁理士 鈴木 邦男 外1名

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

芳香族カーボネート化合物を製造する方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 鮮媒の存在下で、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させることにより、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネートおよびこれらの混合物から選択される芳香族カーボネート化合物を製造する方法において、反応温度を220乃至350℃とすることを特徴とする方法。

(2) フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートのモル比が2.5:1乃至1:2.5である請求項(1)記載の方法。

(3) フェノール化合物がフェノールである請求項(1)記載の方法、

(4) ジ脂肪族カーボネートが、ジメチルカーボネートである請求項(1)記載の方法。

(5) 脂肪族芳香族カーボネートが、メチルフェニルカーボネートである請求項(1)記載の方法。

(6) 鮮媒濃度がフェノール化合物に対して0.2モル%乃至0.6モル%である請求項(1)記載の方法。

(7) 反応時間が10分乃至1時間である請求項(1)記載の方法。

(8) 請求項(1)記載の方法によって製造された脂肪族芳香族カーボネート、または脂肪族芳香族カーボネートとジ芳香族カーボネートの混合物を、更に鮮媒の存在下に加熱することを特徴とするジ芳香族カーボネートの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

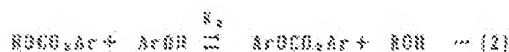
## (産業上の利用分野)

本発明は、芳香族カーボネート化合物を製造する方法に関するものであり、より詳細には、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させることによつて芳香族カーボネートを製造する方法において、反応を220乃至350℃という高温度条件下行

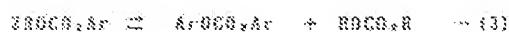
う、反応時間、収率、選択性共に効率的な芳香族カーボネート化合物を製造する方法に関する。

(従来の技術及びその問題点)

フェノール化合物と、ジフェニルカーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させて、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネートまたはこれらの混合物から成る芳香族カーボネート化合物を製造することはよく知られており、この反応は、次の式によって要約される。



または



ところが、上記反応の内、(1)及び(2)の反応は、下記に示す平衡定数  $K_1$  及び  $K_2$  が低く平衡が原料系に片寄っており、かつ反応速度も遅いた

4,8,7,3,3等には、鋼-ハロゲン結合を持たない少なくとも1種の有機銅化合物を触媒として使用し、反応系に生成するROHをヘブタンとの混合物にして、其沸きさせてこれを除去する様様(実施例1)が開示されているし、特開昭58-118565,3,6等には、生成したROHを、ソレキメラーシーブで吸引させて除去する方法が提案されている。

しかしながら、これらの方法では、芳香族カルボン酸の収率は向上するものの、いずれも反応速度が遅く、工業的に効率的な製造方法とはいえない。

一方、反応速度を上げるとともに収率を向上させるために、 $R_2CO_2R/ArOH$  または  $R_2CO_2Ar/ArOH$  のモル比を変える方法も提案されている。例えば、特開昭60-168444号では、前記モル比を1/2以下にし、ArOHを過剰にすることにより  $Ar_2CO_2Ar$  が良好に製造することができるという用意をもとに発明が開示されており、実施例においては、 $EtOCS_2Et/PhOH=1/8$  にするという。

め、 $ROCO_2Ar$  及び  $Ar_2CO_2Ar$  の収率が非常に低いという欠点を有している。

$$K_1 = \frac{[ROCO_2Ar]}{[R_2CO_2R]} \frac{[ROH]}{[ArOH]}$$

$$K_2 = \frac{[Ar_2CO_2Ar]}{[R_2CO_2Ar]} \frac{[ROH]}{[ArOH]}$$

そこで、この反応系における収率を向上させるための提案がいくつかなされている。

すなわち、特開昭60-139444号公報に開示された発明においては、反応が完全に終点に達するまで平衡点を逐漸的にシフトするように、生成したアルコールを蒸留によって系外に除去すると反応が有利に進めることができる旨記載されている。また、特開昭51-291545号公報には、反応系に生成するROHを、共沸物形成剤としてベンゼンを使用して、ROHをベンゼンとの混合物として留去する方法、ならびに特開昭54-

4,8,7,3,3等には、PbOHを大過剰使用する例が示されている。また、特開昭51-105032号においては、 $ROCO_2R/PhOH=5/1$  にするという、 $ROCO_2R$  を大過剰にすることにより  $ROCO_2R$  の反応速度ならびに収率の向上を図っている。

このように、原料のいずれかを大過剰にすることにより、収率が向上することは、化学平衡の原理からも当然起こり得ることであるが、実際に製造現場において、原料のいずれかを大過剰に使用することは、反応装置全体構造の生産速度(STM)×生産物/(反応装置全体構造(2)×反応装置面積または反応時間))が低下すると共に、装置の大型化が避けられず、必ずしも優れた製造方法とはいえない。

従って、本発明の目的は、前記の欠点を有することなく、フェノール化合物と、ジフェニルカーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させることにより、短時間で、しかも高い収率で芳香族カーボネート化合物を製造する方法を提供することにある。

## (問題点を解決するための手段)

本発明は、原料のいずれかを大過剰に用いることによって反応(1), (2)の平衡の原理を利用して、収率や反応速度の向上を図っていた従来の方法とは異なり、原料の多少ではなく、反応温度に着目して研究を進めた結果到達したものである。

すなむち本発明によれば、触媒の存在下で、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させることにより、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネートおよびこれらの混合物から選択される芳香族カーボネート化合物を製造する方法において、反応温度を220乃至350℃とすることを特徴とする方法が提供される。

更に、本発明によれば、上記方法によって製造された脂肪族芳香族カーボネート、または脂肪族芳香族カーボネートとジ芳香族カーボネートの混合物を、更に触媒の存在下に加熱することによってジ芳香族カーボネートを製造する方法が提供される。

## フェノール化合物

本発明におけるフェノール化合物とは、

一般式(1)



で表わされるものであり、Arは芳香族化合物残基を表わし、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセツ環およびテトラリン環等を表わす。

具体的には、フェノール: o-, m-, p-クレゾール, o-, m-, p-クロロフェノール, o-, m-, p-エチルフェノール, o-, m-, p-(イソ)プロピルフェノール, o-, m-, p-フェノキシフェノール, o-, m-, p-フェニルフェノール, o-, m-, p-メトキシフェノール, o-, m-, p-ジメチルフェノール, 2-, 6-ジメチルフェノール, 2-, 4-ジメチルフェノール, 3-, 4-ジメチルフェノール, 2-, 6-ジプロチルフェノール, o-ナフトール, 9-ナフトール, 8-アンドロールを網羅することができ、なかでも、フェノールが最も好ましく使用できる。

220乃至350℃という反応温度は、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートの反応温度としては、従来の常識をはるかに超えた高いものであり、このように高温度下で反応を行うことにより反応速度、収率および選択率が共に向上した芳香族カーボネートが得られるものであり、平衡定数が反応温度によって変化し、温度の上昇により大幅に高くなるという事実は、本発明者らによって初めて得られた知見である。

## (作用)

本発明は、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させて芳香族カーボネート化合物を製造するに際し、前記反応を、220乃至350℃という高温度で行うことにより、平衡定数を大幅に高くすることができ、よって、反応速度および収率を向上させることができるという本発明者らの知見に基づくものである。

## (好適触媒の説明)

## 2. 脂肪族カーボネート

本発明におけるジ脂肪族カーボネートは、

一般式(2)



(式中、R'は一般の脂肪族酸化水素基である)

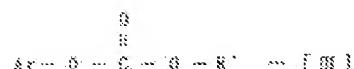
で表わされるものであり、より詳細には、R'は、好ましくは、アルキル基およびシクロアルキル基であって、2つのR'個数が連結していくともよく、アルキル基としては、炭素原子数が、1乃至10の直鎖アルキル基および分岐アルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキサブチル基、ベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、およびオクチル基等が舉げられ、シクロアルキル基としては、環炭素原子数が4乃至7のもの、例えば、シクロブチル基、シクロヘキル

様、メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシル基、およびシクロヘプタル基が表示され、更に、2つのR両端が連結しているものとして、エチレン基が表示される。

上記式〔II〕で表わされる化合物として具体的には、ジメチルカーボネット、ジエチルカーボネット、ジノルマルブチルカーボネット、ジシクロヘキシルカーボネット、ジベンジルカーボネット、ジノルマルオクチルカーボネット、ジイソブチルカーボネット、エチレンカーボネット等が表示され、なかでもジメチルカーボネットが好ましく使用される。

#### 脂肪族芳香族カーボネット

本発明における脂肪族芳香族カーボネットは、一般式〔母〕



ネットを、触媒の存在下で反応させて、芳香族カーボネット化合物を製造するものであるが、反応温度を220乃至360°C、好ましくは350乃至380°Cという高溫条件のもとで行うことが最も大きな特徴である。

従来、芳香族カーボネットを製造する場合、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボネットとの反応は、50乃至250°Cの範囲の温度で行うこと（特開昭54-48733号公報）や、20乃至300°Cの範囲の温度で行うこと（特開昭54-63023号公報）が表示されている。しかしながら、これらの従来技術においては、反応速度が遅すぎると、触媒の失活や生成したカーボネットの分解等をもたらすから好ましくないという説明がなされており、好ましい温度として250°C以下の温度が指摘されているし、しかも、製造例として挙げられている実施例においては、実際には、いずれも、200°C以下の温度での反応が行われていた。

で表わされるもので、Arは前記式〔I〕と同じ。またRは前記式〔II〕と同じであり、具体的には、フェニルメチルカーボネット、フェニルエチルカーボネット、フェニルシクロヘキシルカーボネット、トリルメチルカーボネット等が挙げられる。

#### 芳香族カーボネット化合物

本発明における生成物である芳香族カーボネット化合物とは、脂肪族芳香族カーボネット、ジ芳香族カーボネットおよびこれらの混合物から選択されるものであり、このうち、ジ芳香族カーボネットは、式 Ar-C(=O)-C(=O)-Ar' (Arは前記式〔I〕と同じ)で表わされ、具体的には、ジフェニルカーボネット、ジ(メチルフェニル)カーボネット、ジ(ジメチルフェニル)カーボネット、ジナフチルカーボネットが表示される。

本発明においては、前記フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボ

ネットを、本発明者らの発見によれば、後述する実験の1と2、あるいは3と4の対比からも明らかなように、前記反応における温度を上げていくと、200°C近辺で一旦還原率が急激に低下することが判明した。ところが、更に反応温度を上げていくと、還原率が向上し、反応速度も著しく大きくなり、従って、反応時間が短縮されるという事実が判明した。

従来技術における、反応温度が高すぎると触媒の失活が起きるという認識は、このように200°C近辺で還原率が低下するという事実に基づくものと考えられ、従って、それ以上の高溫下での反応について過熱した例は全く知られていないかった。

また、反応温度が320°Cよりも高くなると、目的的芳香族カーボネット以外に、エチル化合物であるArOS' (Arは式〔I〕、S'は式〔II〕と同じ)が副生したり、触媒のジ脂肪族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボネットが分解を起しはじめ、芳香族カーボネットの還原率が低下す

る傾向がある。特に反応温度が350°Cより高くなると、上記傾向が著しくなり物性の優れた芳香族カーボネートは得られなくなる。

そして、前記従来技術を見ると、いずれも触媒の使用量が多く、更に反応時間も長いため、副反応が多くなり、目的とする芳香族カーボネートの選択性が低いという欠点を有していたものである。

本発明者らによる上記知見は、従来の芳香族カーボネートの製造方法における常識を超えた全く新しいものであり、競争並びに反応速度の著しい上界に伴う反応時間の短縮の効果は、後述する実施例および比較例の記載から明らかになるであろう。

要に、簡くべきことに、本発明における220乃至350°Cという高溫条件のもとで前記反応を行うことにより、使用する触媒量がフェノール化合物に対し0.5モル%以下、好ましくは0.2乃至1.0モル%という、従来の製法に比較して極めて少ない量で競争ならびに反応速度の上界が得れ

る平衡定数  $K_1$ 、  $K_2$  が高いために、蒸留等の方法によって  $\text{ROH}$  を除去する場合に、段数が少なくて済み、一級効率的な収率の向上を図ることができる。また、蒸留の際、原料として  $\text{BeOCl}$ 、  $\text{Be}$  を使用した場合は、  $\text{BeOH}$  と  $\text{BeOCl}_2\text{Be}$  が共沸し、この共沸混合物を蒸留塔で分離して  $\text{BeOH}$  のみを除去することが必要になるが、この場合に平衡定数  $K_1$ 、  $K_2$  が大きいためにより、  $\text{ROH}$  の濃度が高くなるため、  $\text{ROH}$  の蒸留除去が容易となり、装置費や用設費がなくなるという経済上のメリットをも有することになる。更に、ヨリ目的の除去を行な場合に、従来技術と同様に、反応系にベンゼンやヘブタン等の共沸剤を加えて、  $\text{ROH}$  との共沸物として除去する方法によつても、一級効率的な  $\text{ROH}$  の除去が可能になる。

本発明において使用される触媒としては、  $\text{Ti}$ 、  $\text{Zr}$ 、  $\text{Hf}$ 、  $\text{V}$ 、  $\text{Nb}$ 、  $\text{Ta}$ 、  $\text{Re}$ 、  $\text{Fe}$ 、  $\text{Ru}$ 、  $\text{Os}$ 、  $\text{Rh}$ 、  $\text{Cr}$ 、  $\text{Ni}$ 、  $\text{Pd}$ 、  $\text{Pt}$ 、  $\text{Cu}$ 、  $\text{Ag}$ 、  $\text{Zn}$ 、  $\text{Al}$ 、  $\text{Si}$ 、  $\text{Ge}$ 、  $\text{SnSb}$  および  $\text{Sb}$  化合物で、これらのハロゲン化合物、酸化物、水素化物、カルボン酸化合物、硫酸化合物、

ると共に、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートとの反応が、等モル比近辺で好適に行われ、従来の方法のように、いずれかを過剰使用しなくてもよいために、反応装置体積当たりの生産速度 (STD) が増大するという工業上の顯著なメリットがある。

本発明における、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートの反応は、モル比が  $1:1$  乃至  $1:6$  で行われるが、好ましくは、 $2.5:1$  乃至  $1:2.5$  の等モル比近辺での反応が、目的物の選択性が高く、STD の高い芳香族カーボネート化合物を得るために推奨される。

芳香族カーボネート化合物の収率を向上させるために、生成した  $\text{ROH}$  を反応系外に除去しながら反応を行うことで平衡を生成物系にずらすという従来の方法は、本発明の方法においても適用することができる。しかしながら、このような場合でも、本発明の条件下においては、200°C以下で反応させる従来技術に比較して、反応系におけ

アルフキシ化合物、アセチルアセトナート化合物、硫酸化合物、シクロヘンタジフェニル化合物、カルボニル化合物、ホスフィン錯体、アミン錯体等が挙げられる。具体的には、  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{R}$ 、  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{R})_4$ 、  $\text{TiCl}_4$ 、  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_4$ 、  $\text{Ti}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ 、  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、  $\text{Ti}(\text{dipicridyl})_2$ 、  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ 、  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_2$ 、  $\text{ZrO}_2$ 、  $\text{ZrCl}_4$ 、  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、  $\text{HfO}_2$ 、  $\text{HfCl}_4$ 、  $\text{VCl}_4$ 、  $\text{VO}_2$ 、  $\text{VCl}_3$ 、  $\text{VCl}_2$ 、  $\text{VCl}_1$ 、  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、  $\text{NbF}_5$ 、  $\text{NbCl}_5$ 、  $\text{NbOH}_5$ 、  $\text{NbO}_2\text{F}$ 、  $\text{NbO}_2\text{Cl}$ 、  $\text{TaCl}_5$ 、  $\text{TaF}_5$ 、  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、  $\text{TaO}_2\text{F}$ 、  $\text{TaO}_2\text{Cl}$ 、  $\text{TaO}_2\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、  $\text{ReOCl}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 、  $\text{Re}_2(\text{SO}_4)_3$ 、  $\text{Re}(\text{ClO}_4)_2\text{Cl}$ 、  $\text{ReO}_2$ 、  $\text{ReCl}_4$ 、  $\text{Re}_2\text{O}_7$ 、  $\text{KReO}_4$ 、  $\text{K}_2\text{ReO}_4$ 、  $\text{Re}(\text{pyridine})_2\text{Cl}_2$ 、  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_2$ 、  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ 、  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{S}$ 、  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ 、  $\text{Fe}_2(\text{CO})_3$ 、  $\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$ 、  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ 、  $\text{FeCl}_3$ 、

FeCl<sub>3</sub> ;  
 Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> ;, K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, RuCl<sub>3</sub> ;, Ru(Pb<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ;,  
 Ru(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ;  
 Os<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> ;, K<sub>2</sub>OsO<sub>4</sub>, OsF<sub>6</sub>, OsO<sub>2</sub>, OsO<sub>4</sub> ;,  
 OsCl<sub>3</sub> ;  
 Cu(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Cu(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ;, Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ;,  
 CuCl<sub>2</sub> ;, Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Cu<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub> ;  
 Rh(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> ;, RhCl<sub>3</sub> ;,  
 Rh(Pb<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ;, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;, K<sub>2</sub>RhCl<sub>6</sub> ;  
 Ir<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> ;, IrCl<sub>3</sub> ;, IrO<sub>2</sub> ;, K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> ;, IrO<sub>3</sub> ;,  
 IrO<sub>4</sub> ;  
 Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ;, Ni(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ;, Ni(CO)<sub>4</sub> ;, NiO ;,  
 NiCl<sub>2</sub> ;, NiSS<sub>2</sub> ;  
 Pd(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Pd(Pb<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ;, PdO ;,  
 PdCl<sub>2</sub> ;, H<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub> ;  
 Pt(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, PtO ;, PtCl<sub>2</sub> ;, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ;,  
 PtCl<sub>4</sub> ;, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> ;, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PL ;, PtO<sub>2</sub> ;,  
 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ;  
 Cu(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Cu<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, CuI ;,  
 Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ;, Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ;

Ag(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, AgCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> ;, Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ;, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ;,  
 Zn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> ;, ZnO ;, ZnSO<sub>4</sub> ;, ZnCl<sub>2</sub> ;,  
 ZnS<sub>2</sub> ;, ZnCO<sub>3</sub> ;, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Zn<sub>2</sub>O(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;  
 Al(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> ;, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;, Al(OH)<sub>3</sub> ;  
 Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ;, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>  
 SiO<sub>2</sub> ;  
 GeO<sub>2</sub>, GeCl<sub>4</sub> ;  
 SnCl<sub>4</sub> ;, SnCl<sub>2</sub> ;, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> ;, Sn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;,  
 Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;, Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O(OH) ;, Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>  
 Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;, SnCl<sub>6</sub> ;

が例示されるが、好ましくは、Ti, Zr, V, Fe, Co, Zn及びSn系の化合物を例示することができる。

触媒の量は、フェノール化合物との脂肪酸カルボネートまたは脂肪族芳香族カルボネートを反応させる際のエステル交換反応を触媒するのに有効な量、いわゆる触媒量が使用され、この量は、フェノール化合物の量に対して0.5モル%以下、好

ましくは、0.2乃至1.0モル%の範囲で使用される。触媒量が少ないヒアルロン酸カルボネートの選択性が高い。

本発明によれば、平衡定数を大きくすることによって、反応速度を上昇せしめ、よって、大幅な反応時間の短縮化が図れる。本発明における反応時間は2分乃至3時間であり、好ましくは10分乃至1時間という短い時間で、しかも高い収率で目的物であるヒアルロン酸カルボネートを製造することができる。ヒアルロン酸カルボネートを製造する従来法における反応時間は、使用する触媒などによっても異なるが、長いもので10時間であり、一般には、8乃至24時間の反応時間が費やされており、このため、反応器も起こりやすく、この点の比較をとっても、本発明における2分乃至3時間、好ましくは10分乃至3時間という反応時間がいかに効率的であるかが理解されるのである。

反応時間が短いということは、経済的にさわめて大きなメリットであるばかりでなく、加熱時

間が短いために生成物の選択性も高く、品質上もよい結果をもたらすことになる。本発明においては、請求項(1)記載の方法によって生成した脂肪族芳香族カルボネート、または脂肪族芳香族カルボネートとジ芳香族カルボネートの混合物を、更に触媒の存在下に加熱することによっても、ジ芳香族カルボネートを製造することができる。

この場合の触媒は、その前段の反応で使用した触媒と同一のものを用いてもよいが、前段简单した触媒の廃棄であれば、異なるものを用いてもよい。

この反応は前述の反応式(3)で示されるものであって、反応温度は、50乃至370℃、好ましくは150乃至320℃であり、圧力は、加圧、常圧、減圧、共に可能であるが、減圧下で反応を行い生成するヒアルロン酸カルボネートを反応系外に除去しながら行うことが好ましい。

#### (発明の効果)

このように、本発明によれば、フェノール化合物と、ジ脂肪族カルボネートまたは脂肪族芳香族

カーボネートを反応させて芳香族カーボネートを製造するに際し、上記反応を220乃至350°Cという高溫条件下に行うことにより、収率ならびに反応速度が共に上昇し、効率的に、優れた品質の芳香族カーボネートが得られるという特徴がある。

## (実験例)

以下、実験例に基づいて本発明を詳細に説明する。

## 実験例1

フェノール 0.11モル、ジメチルカーボネート(DMC) 0.11モル、 $Zr(C_4H_9)_4Cl_2$  0.01gを50mlオートクレープに入れ、220°Cで30分加熱した。反応液を、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、フェノール基準で、アニソールが0.75%、フェニルメチルカーボネート(PMC)が15.28%、ジフェニルカーボネート(DPC)が1.12%の収率で生成した。

## 実験例2～28

触媒、反応条件を表1の如く変えた以外は実験

例1と同様に行った。結果を表1に示す。

## 比較例1～2

触媒として、 $Ti(O-i-Pr)_4$ を用い、表1に示したように220°Cより低い反応温度で行い、他の反応条件は表1に示した以外は、実験例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

表1

	原料モル		触 媒		反応条件 温度°C / 時間hr	生成物の収率(%) 基準: 0		
	2,4-TB	DMC	化 合 物	量		PMC	DPC	
実験例1	0.11	0.11	$Zr(C_4H_9)_4Cl_2$	0.01	220/0.5	0.75	15.28	1.12
2	0.11	0.11	$Zr(C_4H_9)_4Cl_2$	0.01	220/0.5	2.13	8.66	0
3	0.11	0.11	$Ti(O-i-Pr)_4$	0.01	180/0.5	0.46	18.07	2.48
4	0.11	0.11	$Ti(O-i-Pr)_4$	0.01	220/0.5	1.00	12.11	0.77
5	0.11	0.11	$BF_3OEt_2$	0.01	220/0.5	0.28	1.71	0
6	0.11	0.11	V8	0.01	220/0.5	1.87	11.84	1.10
7	0.11	0.11	$Nb_2O_5$	0.01	220/0.5	0.28	1.51	0
8	0.11	0.11	$TaCl_5$	0.01	220/0.5	0.36	8.82	0
9	0.11	0.11	$SnCl_4(Pb_2F)_2$	0.01	220/0.5	7.51	1.21	0
10	0.11	0.11	$Fe(OCH_3)_3$	0.01	220/0.5	0.96	14.48	0.38
11	0.11	0.11	$Sn_2(CO)_6$	0.01	220/0.5	0.45	1.53	0.89
12	0.11	0.11	$Sn_2(CO)_6$	0.01	250/0.5	0.98	0.76	0
13	0.11	0.11	$Sn(CO)_4(CO_2CH_2COCH_3)_2$	0.01	220/0.5	0.31	8.65	1.22
14	0.11	0.11	$Sn(CO)_4(CH_3COCH_2COCH_3)_2$	0.01	220/0.5	0.32	2.75	0
15	0.11	0.11	$Ir_2(CO)_6$	0.01	220/0.5	0.19	0.58	0

表 1 (実験部)

	原料モル		触媒		反応条件 温度 °C /時間 hr	生成物の収率 (g-% 基準)		
	TiCl <sub>4</sub>	BrC	化合物	g		TiCl <sub>4</sub>	BrC	BrC
実験例 16	0.11	0.11	Bi(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.01	280/0.5	0.75	4.85	0
17	0.11	0.11	Pd(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01	280/0.5	0.16	1.38	0
18	0.11	0.11	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01	280/0.5	0.37	1.23	0
19	0.11	0.11	Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01	280/0.5	0.37	1.30	0
20	0.11	0.11	Ag(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01	280/0.5	0.19	1.44	0
21	0.11	0.11	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01	280/0.5	0.46	13.66	0
22	0.11	0.11	Al(O-i-Pr) <sub>3</sub>	0.01	280/0.5	0.62	3.28	0
23	0.11	0.11	Ph <sub>2</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.01	280/0.5	0.44	2.59	0
24	0.11	0.11	GeBr <sub>4</sub>	0.01	280/0.5	4.20	2.48	0
25	0.11	0.11	SnCl <sub>4</sub>	0.01	280/0.5	4.88	19.82	0
26	0.11	0.11	SnCl <sub>3</sub>	0.01	280/0.5	1.05	13.66	0.78
27	0.11	0.11	SnBr <sub>3</sub>	0.01	280/0.5	0.40	0.30	1.34
28	0.13	0.13	SnBr <sub>3</sub>	0.01	280/0.5	0.15	2.75	0
比較例 1	0.020	0.105	Ti(O-i-Pr) <sub>4</sub>	0.25	180/2	0	0.91	0
2	0.037	0.108	Ti(O-i-Pr) <sub>4</sub>	0.43	280/2	0.22	7.13	0

## 実験例 2 9

フェニルメチルカーボネート 8.4 g, Ti(O-i-  
-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 0.28 g を 200°C で 1 時間オートクレーブ中で加熱した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、フェニルカーボネートが 1.2  
ミリモル、ジメチルカーボネートが 1.1 ミリモル  
生成した。

## 実験例 3 0

触媒として, Zr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いる以外は実験  
例 2 9 と同様にして行った。ジフェニルカーボネ  
ート 並びジメチルカーボネートの生成がガスク  
ロマトグラフィーで認められた。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理 人 弁理士 鈴木 朝男



代理 人 弁理士 庄子 勝



## 第1頁の続き

◎InCL <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号
〃 B 01 3 23/14		
23/20		
23/32		
27/04		
27/10		
31/02	101	
31/12		Z-8017-4C
31/20		
31/22		
31/24		
C 07 B 61/00	300	

手 続 程 案 件 番 号 (自免)

昭和63年 5月18日

特許出願官 小川邦夫 殿

## 1. 事件の要旨

昭和63年特許願第 92661号

## 2. 発明の名前

芳香族カルボネート化合物を製造する方法

## 3. 補正をする者

条件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
名 称 (506) 三井石油化学工業株式会社

## 4. 代 理 人 略

住 所 東京都港区虎ノ門1丁目6番7号  
姓 名 青木出井 婦士 どく  
(5718) 井出士 鈴木 木 錦 男  
意 識 (438) 3527

住 所 (5461) 井出士 庄子 妃

## 5. 始絶理由通知の日付

を し

(63.5.18)

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容

(1) 明細書第20頁11行目の「 $S_2(C_2O_4)_2$ 」を、  
 $S_2(C_2O_4)_2$ 、 $S_2(C_2O_4)_2$ 、 $S_2(C_2O_4)_2$ 、 $S_2(C_2O_4)_2$ 、 $S_2(C_2O_4)_2$ 、 $S_2(C_2O_4)_2$ と訂正する。

以上。